

INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE ACTIVACIÓN SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS TEXTURALES DE LOS CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS A PARTIR DE SEMILLAS DE MAMEY

B. F. Medina Alvarez¹; P. J. Villegas Aguilar¹; P. R. Bonelli²; B. Bucki Wasserman³

¹Centro Estudios de Energía y Tecnologías Ambientales (CEETA), Universidad Central de las Villas, Santa Clara, 54830, CUBA.

Teléfono: (+53) 42 281194 – Fax (+53) 42 281608 – Email: pjva@fim.uclv.edu.cu

²Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE), Buenos Aires, 1428, ARGENTINA. Teléfono: (+54-1) 4576 3383 - Fax: (+54-1) 4576 3366.

³Grupo de Estudios sobre Energía (GESE), Unidad Académica Confluencia. Universidad Tecnológica Nacional. Plaza Huincal, 8318, Neuquén, ARGENTINA. Teléfono: (+54) 299 4963292 - Fax: (+54) 299 4960510 - Email: buck@arnet.com.ar

RESUMEN

En este trabajo, hecho con apoyo financiero de la Red Alfa “ALE – Thermo-chemical Conversion of Biomass into Energy and Fuels”, se estudia la influencia de la temperatura (600-800°C) y del tiempo de activación (60-120 min.) sobre las características texturales de los carbones activados resultantes de la activación con vapor de agua de muestras de semillas de mamey, previamente carbonizadas en condiciones preestablecidas. La caracterización textural de los carbones activados se lleva a cabo a partir de la determinación de las isotermas de adsorción de N₂ a -196°C. Se determinan además los índices de yodo y azul de metileno, así como la resistencia mecánica. La temperatura de activación tiene una incidencia preponderante sobre el desarrollo de la porosidad evidenciada en incrementos significativos del área superficial específica y del volumen total de poros. Los carbones activados obtenidos a 800°C, y tiempos de activación de 60 y 90 min. presentan valores máximos de área, comprendidos entre 675 y 678 m²/g y de volumen total de poros (0.44 cm³/g) con rendimientos del 55-46%. Los carbones son predominantemente microporosos, aunque las temperaturas superiores y los tiempos de activación más prolongados favorecen el desarrollo de poros de mayor tamaño.

Palabras claves: carbón activado, activación física, semillas de mamey, microporos, área específica.

I. INTRODUCCION

Los carbones activados son adsorbentes muy utilizados para la remoción de contaminantes presentes en efluentes líquidos y gaseosos. Las redes de poros altamente desarrolladas que conforman los carbones activados les confieren a estos materiales una elevada capacidad adsorbtiva. El desarrollo de las mismas es complejo, pues depende del tipo de precursor utilizado, del proceso de activación y de las condiciones de operación (Rodríguez Reinoso, 2002). El incremento en el consumo de carbones activados, asociado a los crecientes problemas de contaminación del medio ambiente ha conducido a la búsqueda de materias primas alternativas, de disponibilidad segura y bajo costo, para asegurar su producción. Varias especies de nueces y semillas de frutas han demostrado constituir precursores adecuados con este fin (Molina Sabio, 1995).

El Mamey, género *sapodilla*, pertenece a la familia Zapote nativa de Centroamérica es un árbol de lento crecimiento, pero de una alta producción de su fruto, cuya semilla constituye cerca del 40% del mismo. En Cuba existen importantes plantaciones de este árbol y generalmente toneladas de semillas de ese fruto se desechan sin proporcionarle ningún valor agregado. La baja porosidad, alta resistencia mecánica y el bajo contenido de cenizas de estas semillas atraen el interés de examinar la factibilidad de transformar a las mismas en productos de utilidad.

En el presente trabajo se evalúan las características texturales de carbones activados preparados a partir semillas de mamey como precursor, mediante el proceso de activación térmica o física de dos etapas utilizando vapor de agua como agente activante y distintas condiciones de operación. Se analizan la influencia de la temperatura y del tiempo de activación sobre el desarrollo de la matrices porosas, de los carbones activados resultantes, cuyas características determinan su capacidad de adsorción y potencialidad de aplicación.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Los carbones activados se prepararon empleando, como precursor, semillas de mamey, previamente secadas, molidas y tamizadas hasta dimensiones de partículas entre 0.8 y 2mm. El material original se pirolizó en atmósfera de nitrógeno a 550°C. La descripción detallada de esta etapa se ha informado en trabajos previos (Villegas y col, 2002). Se tomaron 9 muestras del material carbonizado, las cuales se activaron en un reactor de lecho fijo de 30 cm de longitud y 3 cm de diámetro, calefaccionado por un horno eléctrico Thermolyne y provisto con un sistema de programación y control de temperatura. Se utilizó vapor de agua, generado *in situ*, como agente activante. Las experiencias se llevaron a cabo a distintas temperaturas comprendidas entre 600 y 800°C, empleando una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Una vez alcanzada la temperatura deseada, esta se mantenía constante durante diferentes tiempos que variaban desde 60 hasta 120 min. Con el fin asegurar que la resistencia en película externa sea despreciable se empleó un alto caudal de vapor de agua (3 ml/min.).

La caracterización textural de los carbones activados obtenidos en las distintas condiciones se realizó a partir de la determinación de isotermas de adsorción de N₂ a 77K en un sortómetro Micromeritics Gemini 2360, utilizando las muestras previamente desgasadas en durante 2 horas a 200°C. El área superficial específica (S) de los carbones activados se determinó aplicando el procedimiento convencional de Brunauer Emmett y Teller (BET) (Brunauer y col., 1938) El volumen total de poros (V_{tp}) se calculó a partir del volumen adsorbido a la máxima presión relativa alcanzada por la isoterma de adsorción (P/P₀ = 0.99). La determinación del volumen de microporos se realizó aplicando la ecuación de Dubinin - Radushkevich (Gregg y Sing, 1982):

$$\log V = \log V_{mic} - D * [\log (P/P_0)]^2 \quad (1)$$

donde:

D: es un parámetro relacionado con la distribución de microporos;

V_{mic} : el volumen de microporos;

P/P_o la presión relativa.

La determinación del índice de yodo se realizó según las normas tradicionales, en este sentido, las muestras de carbón activado (700-2000 mg) se ponen en contacto con 100ml de solución acuosa de yodo (0.1 mol/l) a 25°C, determinándose la cantidad de yodo adsorbida mediante valoración con tiosulfato de sodio. Asimismo, el índice de azul de metileno se basa en la determinación de la máxima cantidad de una solución standard al 0.15% adsorbida por una muestra de 100mg de carbón activado durante 10 horas.

Se determinó la resistencia mecánica por un método similar al empleado por Heschel y Klose (1995). La resistencia mecánica de los carbones activados se valoró a partir del fraccionamiento de una masa inicial de estos materiales por la acción del golpeo y fricción de 6 bolas de vidrio en un recipiente semiesférico de acero inoxidable. La masa fraccionada que no pasa por un tamiz con dimensiones de malla de 0.5 mm se compara con la masa inicial y se toma como medida en porciento de la resistencia mecánica de los carbones activados (Lovera, 2003).

III. RESULTADOS Y DISCUSION

En las Figuras 1 y 2 se presentan las isotermas de adsorción de N_2 determinadas para los carbones activados de semillas de mamey, obtenidos para las temperaturas de activación de 700 y 800°C respectivamente. En las mismas se representa el volumen de N_2 adsorbido (V_{ads}), en condiciones normales de temperatura y presión, por unidad de masa de sólido.

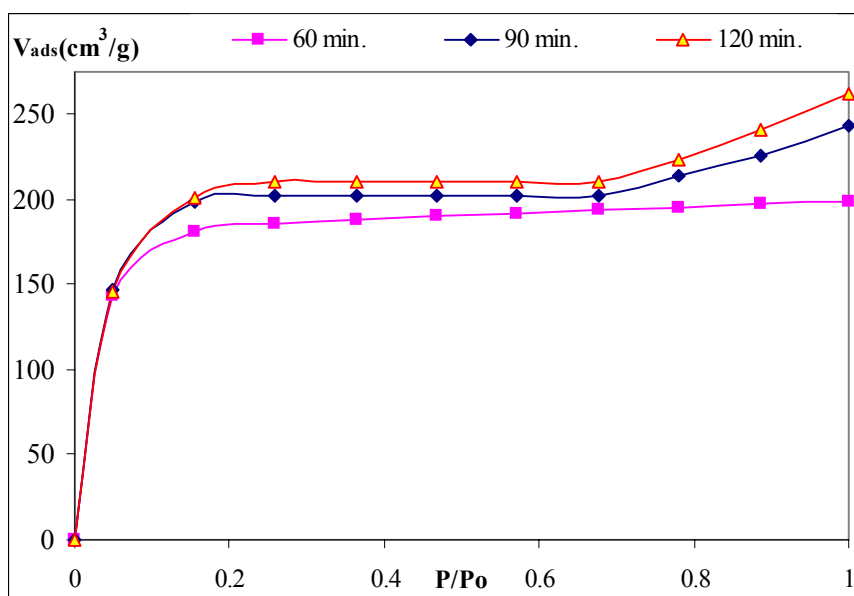


Figura 1. Isotermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de los carbones activados preparados a partir de semillas de mamey a $700^\circ C$ y distintos tiempos de activación.

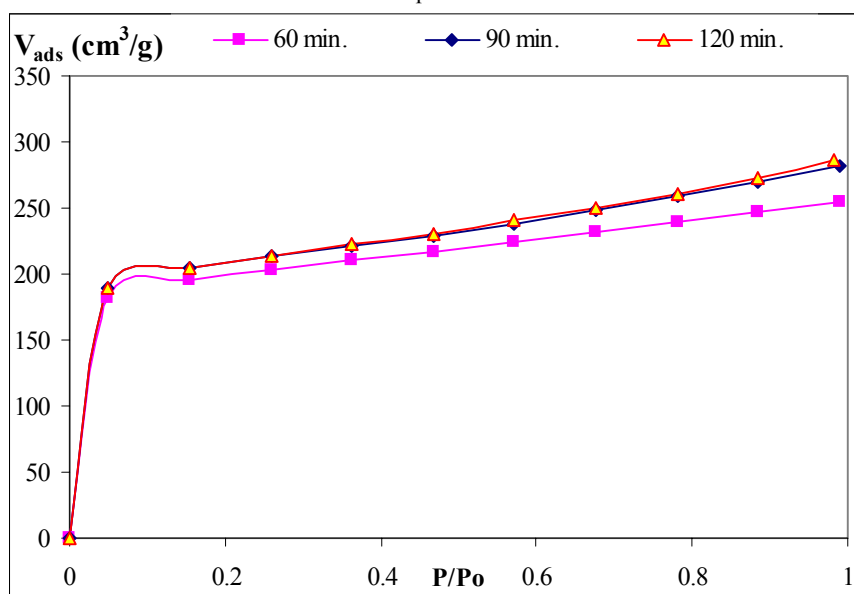


Figura 2. Isotermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de los carbones activados preparados a partir de semillas de mamey a $800^\circ C$ y distintos tiempos de activación

Como puede apreciarse en la Figura 1, a la temperatura de activación 700°C el volumen de N₂ adsorbido crece al incrementarse el tiempo de activación hasta 120 min. A la temperatura de activación de 800°C se observa un ligero incremento en el volumen de N₂ adsorbido para todos los tiempos de activación (Figura 2). Las diferencias entre los volúmenes determinados para los carbones activados obtenidos a 60 y 90 min. son pequeñas para las dos temperaturas estudiadas. Asimismo, en la Figura.1 puede apreciarse que las isotermas de adsorción determinadas para los carbones activados obtenidos a 700°C y el tiempo de 60 min., es de tipo I, según la clasificación IUPAC, lo que indica que estos carbones son predominantemente microporosos, en cambio, los tiempos de activación de 90 y 120 min. presentan una forma tipo II, indicando la presencia de microporos y de poros de mayor tamaño (meso y macroporos). Como se observa de la Figura 2, a la temperatura de activación de 800°C, las isotermas correspondientes a los tres tiempos de activación poseen una forma similar, intermedia entre las de tipo I y II, lo que indica la presencia de microporos y meso y macroporos.

A partir de las isotermas de adsorción anteriores se evaluaron las áreas específicas de los carbones activados obtenidos en las diferentes condiciones de operación mediante el procedimiento de BET.

En la Figura 3 se presenta el área superficial específica (S), determinada a partir de las isotermas de adsorción, en función de la temperatura de activación. Como puede apreciarse, el área superficial de los carbones activados aumenta notoriamente con el aumento de la temperatura de activación desde 600 hasta 800 °C para los tiempos de activación de 60 y 90 minutos. Para el tiempo de activación de 120 minutos la superficie específica de los carbones activados obtenidos es mayor que en los dos tiempos señalados anteriormente, sin embargo, se observa que un aumento de la temperatura activación hasta 800°C tiende a una ligera disminución del valor del área específica, lo que puede estar relacionado con un mayor quemado de la estructura de la red de carbón por ser mas severas las condiciones de la activación, lo que conlleva a la formación de poros de gran tamaño, disminuyendo de esta forma el área superficial

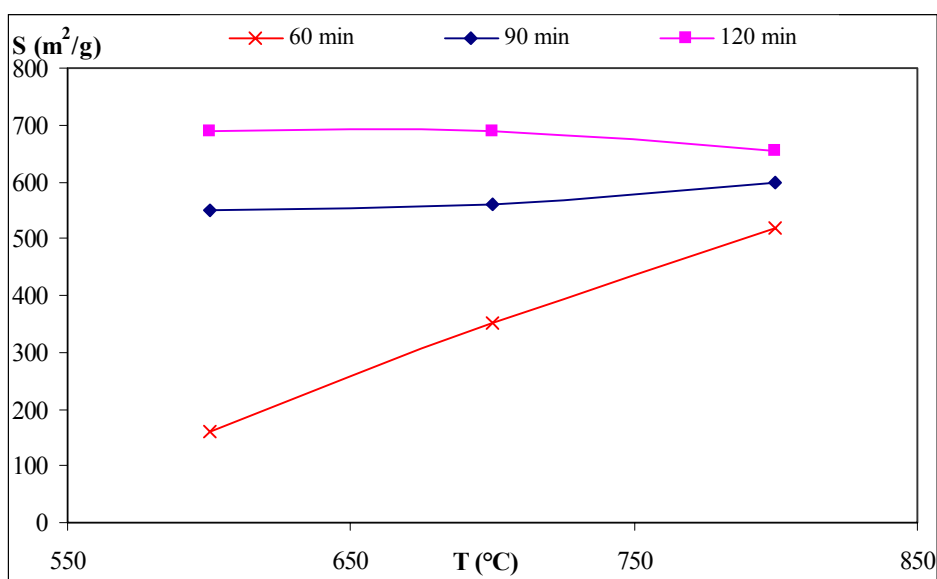


Figura 3. Desarrollo del área superficial específica en función de la temperatura de activación.

Adicionalmente, se estimó el volumen de microporos aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich. Los valores de los resultados obtenidos se expresan en la Tabla 1.

T (°C)	t (min)	S (m ² /g)	In _a (ml/g)	In _y (mg/g)	Vtp (cm ³ /g)	micro (%)	Rmp**(n m)	Re* (%)
600	60	154		150	0.15	92	1.1	88
	90	410		320	0.26	89	1.1	83
	120	508	7	370	0.30	84	1.2	80
700	60	543	10	430	0.38	72	1.4	78
	90	556	12	448	0.41	70	1.4	66
	120	585	12	490	0.31	94	1.1	60
800	60	678	14	610	0.44	76	1.3	55
	90	675	12	545	0.44	78	1.3	46
	120	643	8	427	0.39	72	1.4	35

Tabla 1. Caracterización textural de los carbones activados de semillas de mamey bajo diferentes condiciones de activación.
(* Rendimiento calculado en base a la masa del precursor carbonizado; ** Rmp Radio medio de poro = 2 Vtp/S)

Como se aprecia en la Tabla 1, a temperaturas de activación de 600°C y los distintos tiempos los carbones activados presentan un escaso desarrollo de porosidad, caracterizado por valores de área específica por debajo de 410m²/g y volumen total de poros de hasta 0.30 cm³/g. En estas condiciones se alcanzan altos rendimientos (cercanos al 80%) y las muestras poseen un radio medio de poros de 1.1nm. Es significativo, que los carbones activados con mayor porcentaje de microporos y un radio medio de poro de 1.1nm son los obtenidos utilizando la temperatura de activación de 700°C y un tiempo de activación de 120 minutos. A 800°C se obtiene mayores áreas superficiales específicas, sin embargo, la misma disminuye ligeramente al incrementarse el tiempo de activación, lo que puede estar relacionado con la disminución del volumen total de poros y a la vez un ligero incremento en las dimensiones de los mismos. Este comportamiento se observa con más claridad en la Figura 4, donde se relaciona el desarrollo de la superficie específica con la conversión del carbonizado en productos gaseosos.

En la Figura 4 se muestra la variación de la superficie específica con el aumento de la conversión, en el cual se incluyen todos los experimentos realizados. Se observa que a valores de conversión superiores al 45%, correspondiente a la condición de activación de 800°C y 60 min., comienza a decrecer la superficie específica, lo cual está asociado con el inicio del quemado de la estructura porosa del carbón activado lo que conduce al decrecimiento de la porosidad (Lovera, 2003). Desde el punto de vista industrial en este punto se presentan las condiciones óptimas del proceso de activación por reflejar el compromiso ideal entre la superficie específica y los rendimientos del proceso.

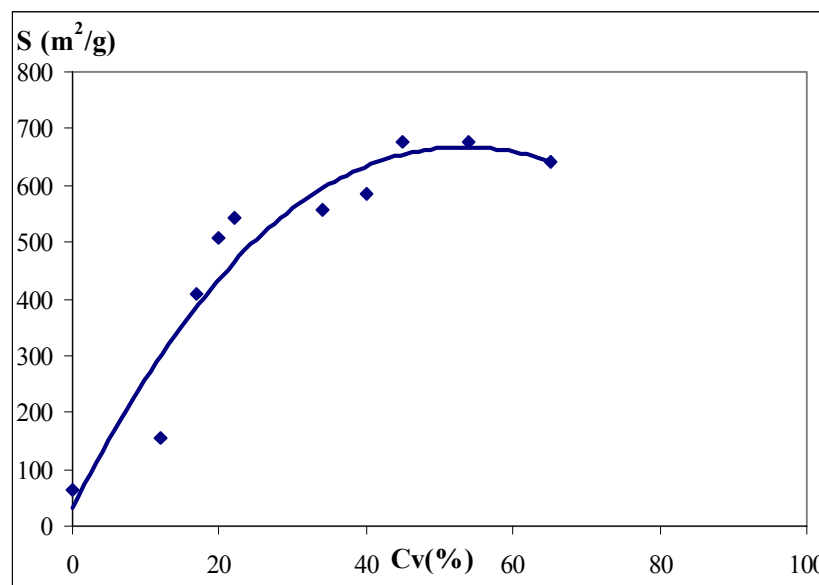


Figura 4. Variación de la superficie específica en función de la conversión del producto sólido de la pirólisis de las semillas de mamey.

En la Figura 5 se muestra la relación entre los índices de yodo (I_{ny}) y la superficie específica de los carbones activados reparados (S). Los valores de los datos experimentales siguen una tendencia lineal, que se adapta a la ecuación (2) con un coeficiente de correlación de 0.9434. Con el aumento de la superficie específica del carbón activado los valores que relaciona a los dos parámetros sufren una ligera desviación de esta tendencia. Adicionalmente se incluye en la Figura (línea de puntos) las áreas específicas correspondientes a los índices de yodo reportados en la Tabla 1 según la ecuación (3), determinada para carbones activados realizados a partir de precursores plásticos y carbones minerales de la firma Pittsburgh (Kasaoka y col., 1989). El error entre ambas ecuaciones es de un 14,5 %.

$$I_{ny} = 0.77 \cdot S + 15 \quad (2)$$

$$I_{ny} = 1.07 \cdot S + 17 \quad (3)$$

El método utilizado para la determinación de la resistencia mecánica no permitió apreciar diferencias significativas de esa propiedad para los carbones activados, obteniéndose un valor promedio igual a 91.3 % en las diferentes condiciones de activación. Este valor es ligeramente menor que la resistencia mecánica de carbones activados granulares comerciales de coco, considerada de aceptable y determinada por los autores por el mismo método en (96.1%).

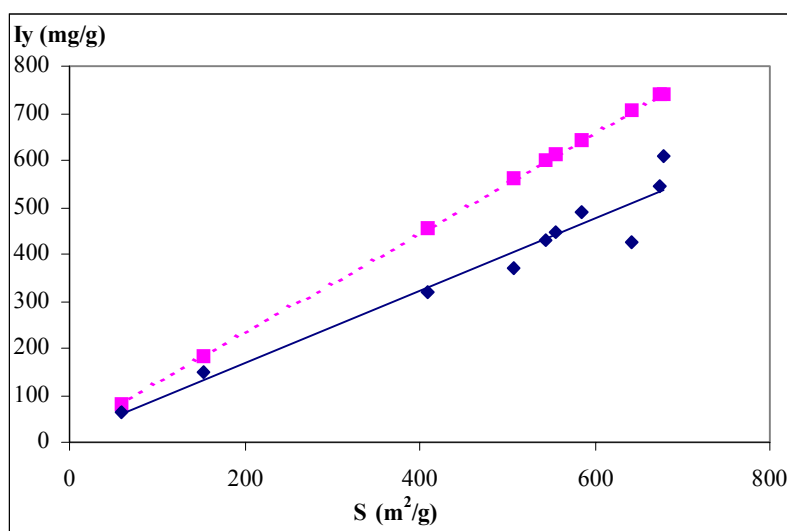


Figura 5. Correlación entre el índice de yodo y la superficie específica de los carbones activados preparados a partir de semillas de mamey con vapor de agua.

IV. CONCLUSIONES

Los carbones activados obtenidos mediante el método de activación física con vapor de agua, utilizando como precursor las semillas de mamey poseen características texturales y resistencia mecánica de calidad similar otros disponibles actualmente en el mercado.

Las condiciones de activación para las cuales se obtienen el mayor desarrollo de la porosidad son las correspondientes a la temperatura de 800°C y tiempos de 60 y 90 min., obteniéndose carbones activados de área específica entre 678 y 675 m²/g, respectivamente y volumen total de poros de 0.44 m³/g, con rendimientos de 55 y 46%.

Los carbones activados obtenidos poseen un alto porcentaje de microporos para todas las condiciones de activación exploradas, aunque las mayores temperaturas y los tiempos de activación más prolongados promueven el desarrollo de poros de mayor diámetro ocasionado una ligera disminución de la capacidad de adsorción

V. REFERENCIAS

- 1- Rodríguez Reinoso, F., "Handbook of Porous Solids", Ed by Ferdi Schuth, Wiley-VCH, Alemania, Vol 3, Sonderdruck, pp1766-1827, **2002**
- 2- J.C. González, M. Molina Sabio, F. Rodríguez Reinoso. Carbon, Vol 33, pp 1175-1177, **1995**.
- 3- Villegas Aguilar, P. J.; Quincoces Suárez, M.; Llópiz Yurell, J. C.; Prieto García, J. O. "Producción de carbón activado a partir de residuos de la industria azucarera". *AFINIDAD*, julio – agosto, Vol. 60, No. 506, pp. 338-343, **2003**.
- 4- Brunauer, S., Emmett P. H. Amer. Chem. Soc., 60, 309, **1938**.
- 5- Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. "Adsorption Surface Area and Porosity", Academic Press Inc., London, **1982**.
- 6- Heschel W.; Klose, E.) *Fuel*, 74, 12, 1787-1791. **1995**
- 7- Lovera R.G. "Carbones Activados", Resúmenes III Curso Taller Iberoamericano "Adsorbentes para la protección ambiental", La Plata, Argentina, pp 79-90, **2003**.
- 8- Kasaoka, S, Sakata, Y., Tanaka, E., Naitoh, R., "Preparation of activated carbon from coconut shells", *International Chemical Engineering*, Vol.29, No 1, 101-113, **1989**.

ABSTRACT

In this work, made by the financial support of ALFA Network "ALE – Thermo-chemical Conversion of Biomass into Energy and Fuels", the influence of the temperature (from 600 to 800°C) and activation time (from 60 to 120 min.) on the textural characteristics of the activated carbons resultants of steam water activation of Mammee Seeds samples is studied, previously pyrolyzed under pre-establish conditions. The textural characterization of the activated carbons is carried out from adsorption isotherms determinate with N₂ at -196°C. The iodine and methylene blue indexes, as well as the mechanical resistance are also determined. The activation temperature has a preponderant incidence on porosity development evidenced in significant increments of the specific area and of the total pores volume. The activated carbons obtained at 800°C, and activation times of 60 and 90 min. present maximum values of area, between 675 and 678 m²/g and a total pores volume of 0.44 cm³/g with 55-46% of yields. The carbons are predominantly microporous, although the highest temperatures and largest activation times favor the pores development of more size.

Key words: activated carbons, physical activation, mammee seeds, microporous, specific area.